

## Оптические сенсоры для обнаружения нитроароматических соединений

Зырянов Г.В.,<sup>\*а,б,в</sup> Слепухин П.А.,<sup>б,в</sup> Ковалев И.С.,<sup>а,в</sup> Чупахин О.Н.<sup>а,б,в</sup>

<sup>а</sup> Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Мира, 19, 3754501; E-mail: gvzyryanov@gmail.com

<sup>б</sup> Институт органического синтеза им И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург,

ул. С. Ковалевской, 22, 3741189. E-mail: chupakhin@ios.uran.ru

<sup>в</sup> ООО «Сфера», Екатеринбург, Краснолесья, 20, 3754501. E-mail: slepukhin@ios.uran.ru

Реакция реактивов Гриньяра (гетеро)ароматических соединений с пентиптицен-хиноном приводит к образованию 1,4-дизамещенных иптиценов **1** с умеренными выходами. Наличие (гетеро)ароматических заместителей на периферии иптиценового ядра обеспечивает сильную голубую флуоресценцию данных соединений при облучении их УФ-светом. В присутствии нитроароматических соединений происходит драматическое тушение флуоресценции, таким образом обеспечивая визуальный сигнал на присутствие нитроароматических соединений.

### Введение

Производные иптицена являются типичными представителями сенсоров для нитроароматических соединений (ТНТ и его аналогов).<sup>1</sup> До сих пор наиболее употребимым приемом построения иптиценов являются реакции Дильса-Альдера.<sup>2</sup> Лишь единичными примерами описаны случаи модификации галоген замещенных иптиценов с использованием кросс-сочетания по Сузуки.<sup>3</sup> Прямая модификация синтетически более доступных пентиптицен-хинонов<sup>4</sup> ограничены лишь использованием ацетиленидов лития.<sup>5</sup>

Нами предложен метод прямого введения остатков (гетеро)ароматических соединений в иптиценовый цикл, используя (гет)арил литиевые соединения.

### Результаты и обсуждение

Так, взаимодействие синтезированного по известным методикам пентиптицен-хинона<sup>4</sup> с (гет)ароматическими реактивами Гриньяра, в растворе ТГФ под аргоном при -5 °С в течение часа с последующим нагреванием до комнатной температуры приводит к соответствующим гидроксизамещенным иптиценам.

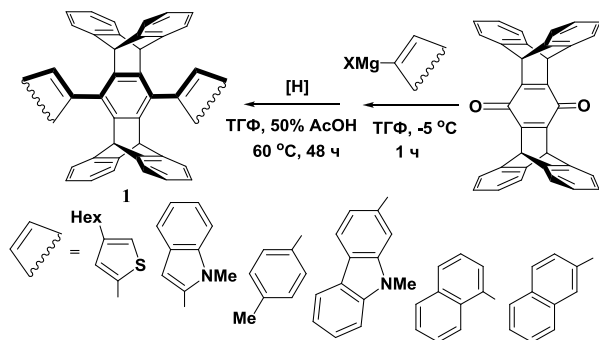


Схема 1. Получение 1,4-дизамещенных пентиптиценов.

Последующее превращение полученных продуктов в растворе ТГФ и 50%-водной уксусной кислоты при нагревании 60 °С в течение 48 часов с выходами 30-60% приводит к образованию 1,4-дизамещенных пентиптиценов **1**.

Наличие электронизбыточных (гетеро)ароматических заместителей на периферии иптиценового цикла обуславливает флуоресцентные свойства продуктов **1**, а также их тенденцию к образованию донорно-акцепторных комплексов с электрондефицитными нитроароматическими соединениями (ТНТ в том числе). При облучении УФ-светом (375 нм) соединения **1** проявляют флуоресцентную эмиссию в области 400-460 нм.

В органических растворах в присутствии нитроароматических соединений (нитробензол, динитробензол, динитротолуол и т.д.) при облучении УФ-светом наблюдается тушение флуоресценции соединения **1** со значениями констант тушения порядка 10<sup>3</sup>.

Таким образом, нами был предложен эффективный способ получения флуоресцентных гетарилзамещенных пентиптиценов **1**. Данные соединения демонстрируют тушение флуоресценции в присутствии нитроароматических соединений, таким образом являясь оптическими сенсорами для нитроароматических соединений.

### Экспериментальная часть

**Получение 1,4-дизамещенных пентиптиценов 1:** В трехгорлой колбе на 150 мл под слоем сухого аргона к раствору пентиптицен-хинона 0.23 г (0.5 ммоль) в сухом свежеперегнанном ТГФ (50 мл) при -5 – -10 °С прикапывают свежеприготовленный раствор соответствующего реактива Гриньяра (гет)арильного субстрата в 50 мл сухого свежеперегнанного ТГФ. Полученный раствор оставляют при комнатной температуре на 12 часов. Далее раствор добавляют к раствору 1М HCl (25 мл) при 0 °С, органический слой экстрагируют диэтиловым эфиром (3×50мл). Объединенные органические экстракты промывают водой (3×50 мл), насыщенным раствором NaCl (25

мл), сушат над  $\text{MgSO}_4$ , отфильтровывают и упаривают. Полученный остаток растворяют в 15 мл ацетона и по каплям добавляют раствор восстановителя (4.5 ммоль) в 15 мл 50% уксусной кислоты при 0 °С. Полученную суспензию нагревают при 60 °С в течение 48 часов. Упаривают досуха, полученный остаток растворяют в воде (30 мл), экстрагируют этилацетатом (3×40 мл). Органический слой промывают водой (3×10 мл), насыщенным раствором  $\text{NaCl}$  (25 мл), сушат над  $\text{MgSO}_4$ , отфильтровывают и упаривают. Хроматографирование с использованием 10 % ацетона в гексане приводит к продукту реакции с выходами 30-50 %.

*Работа выполнена при поддержке программы «Старт-2011» и гранта Ведущие Научные Школы НШ-65261.2010.3.*

### **Библиографический список**

- 1 Yang J.-S. and Swager T. M. // *J. Am. Chem. Soc.* **1998**. 120. p.5321.
- 2 Cadogan, J. I. G., Hall, J. K. A., Sharp, J. T. // *J. Chem. Soc. C.* **1967**. p.1860.
- 3 Yang, J. S., Yan, J. L. // *Chem. Commun.* **2008**, p.1501
- 4 Yang, J.-S., Lee, C.-C., Yau, S.-L., Chang, C.-C., Lee, C.-C., Leu, J.-M. // *J Org. Chem.* **2000**. p. 65.
- 5 Yang J.-S. and Swager T. M. // *J. Am. Chem. Soc.* **1998**. 120. p. 11864.